

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ В ПРОСТОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Байдаков В.Г.

*Институт теплофизики УрО РАН,
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а*

Рассматриваются метастабильные состояния и их устойчивость в простых системах типа аргона, взаимодействие молекул в которых может быть описано центральносимметричным, парноаддитивным потенциалом. Анализ ведется на основе результатов молекулярно-динамического моделирования.

Фазовый переход первого рода предполагает существование метастабильных состояний у каждой из фаз. Но наличие границы существенной неустойчивости – спинодали для любой фазы не вытекает из факта ее возможного равновесия с другой фазой. Показано, что все агрегатные состояния простой системы – пар, жидкость, кристалл – имеют спинодаль только с одной стороны: для пара приближение к спинодали достигается охлаждением или сжатием, для жидкости и кристалла – нагреванием или растяжением. Спинодаль у переохлажденной жидкости отсутствует.

Обсуждается устойчивость переохлажденной жидкости относительно бесконечно малых возмущений произвольной длины волны. Имеет место качественное отличие в реакции однородной жидкой фазы на коротковолновые и длинноволновые механические возмущения. По мере углубления в метастабильную (переохлажденную) область устойчивость нерегулярной структуры по отношению к длинноволновым возмущениям растет, а относительно возмущений с длиной волны порядка межмолекулярного расстояния уменьшается. Однако и для коротковолновых возмущений устойчивость переохлажденной жидкости не нарушается.

Твердые тела, в отличие от жидкости, могут терять свою восстановительную реакцию не только относительно объемных, но и сдвиговых деформаций. Показано, что при температурах выше температуры тройной точки потеря устойчивости кристаллов кубической симметрии относительно бесконечно малых однородных деформаций связана со сдвиговой неустойчивостью. При больших растяжениях в области отрицательных давлений кристалл становится неустойчивым относительно однородных объемных деформаций.

Две фазы, метастабильные по отношению к третьей фазе, могут равновесно сосуществовать друг с другом на плоской межфазной границе. Это означает, что каждая из линий фазового равновесия – линия плавления, сублимации и насыщения, может быть продолжена за тройную точку. Показано, что метастабильное продолжение линии плавления заканчивается на спинодали растянутой жидкости, а линии сублимации – в точке ее встречи со спинодалью перегретого кристалла. Метастабильное продолжение линии насыщения завершается при абсолютном нуле температуры. Таким образом, в простой однокомпонентной системе все линии сосуществования фаз имеют точку его прекращения. В отличие от точки прекращения равновесия жидкость–газ (критической точки), которая принадлежит области стабильных состояний, конечные точки равновесий кристалл–жидкость и кристалл–газ находятся в области метастабильных состояний сосуществующих фаз.

Рассмотрены свойства конечных точек равновесий кристалл–жидкость и кристалл–газ. Показано, что в отличие от критической точки жидкость–газ они не являются точками тождественности фаз, критическое (спинодальное) состояние в этих точках достигается только для одной фазы. Плотности сосуществующих фаз в конечных точках различны. Дано описание поведения свойств веществ в асимптотической окрестности таких точек.

Определена поверхностная свободная энергия и поверхностная энтропия на межфазной границе кристалл–жидкость в области стабильного и метастабильного равновесий, включая окрестность конечной точки линии плавления. Показано, что в конечной точке линии плавления поверхностная энтропия равна нулю, а поверхностная свободная энергия принимает конечное значение.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-19-00567).